# سنتز زیرکُنات کلسیم به‌روش سرامیکی*

علیرضا رضایی[۱]          رحیم نقی زاده[۲]          حمیدرضا رضایی[۳]


## چکیده

*دو مخلوط شامل کربنات کلسیم و زیرکُنیا و دولُمیت و زیرکونیا با نسبت مولی مساوی تهیّه شد و پس از فشرده شدن، در دماهای مختلف بین C° ۱۳۰۰ تا C° ۱٦۷۰ پخته شدند.آزمون تعیین فازها در مورد نمونه‌های پخته شده انجام شد. پیک غالب در تمام نمونه‌ها به زیرکُنات کلسیم مربوط بود. در دمای C° ۱۳۰۰، $ZrO_2$ تک‌مایلی شناسایی شد و شدّت آن در نمونه‌های دولُمیتی بیش‌تر بود. با افزایش دما، از شدّت پیک $ZrO_2$ کاسته شد و زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا ($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$) ظاهر شد و شدّت پیک مربوط به آن، در نمونه‌های حاوی دولُمیت بیش‌تر بود.*


**واژه‌های کلیدی** زیرکُنات کلسیم، زیرکُنیا، کربنات کلسیم، دولُمیت، زیرکُنیای پایدار شده.

## Synthesis of Calcium Zirconate by Ceramic Methods

A. Rezaie          R. Naghizadeh          H. Rezaie


**Abstract**

*Two mixtures consisting of calcium carbonate- zirconia and dolomite- zirconia with the molar ratio of 1:1 were prepared. After mixing the powders, the samples were pressed and then fired at different temperatures between 1300 to 1670 ˚C. The phase evaluation was done by X-ray diffraction (XRD) method. Calcium zirconate was formed in all samples. At 1300 ℃, monoclinic zirconia phase was observed whose intensity in the samples containing dolomite was greater than those of other samples. With increasing temperature, the intensity of $ZrO_2$ phase decreased and calcia stabilized zirconia ($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$) was observed. The intensity of this phase in the samples containing dolomite was greater than those of other samples.*


**Key Word** Calcium Zirconate, Zirconia, Calcium Carbonate, Dolomite, Stablized Zirconia.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۱۲/۱۲ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹٤/٦/٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

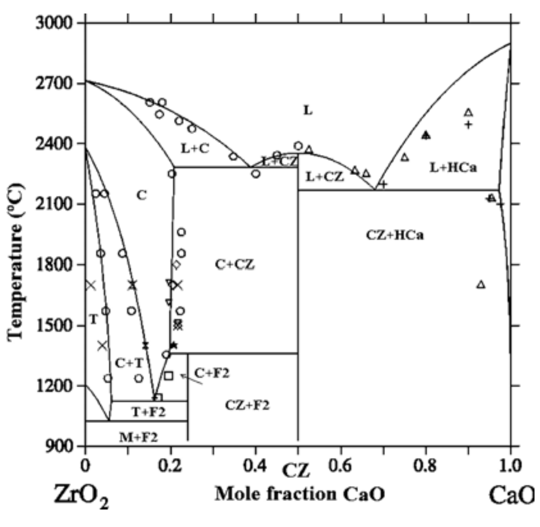
(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

زیرکُنات کلسیم ($CaZrO_3$) با نقطه‌ی ذوب برابر با $^{\circ}C$ ۲۳٤۰، به‌عنوان یک ترکیب دیرگداز شناخته می‌شود. از نقطه‌نظر ساختار بلوری، $CaZrO_3$ یک پروسکایت مکعب‌مستطیل شامل هشت‌وجهی‌های معوّج $ZrO_6$ است که در دمای $^{\circ}C$ ۱۷۵۰، در یک استحاله‌ی چندشکلی، به ساختار مکعبی تبدیل می‌شود [1].

زیرکُنات کلسیم، پایدارترین ترکیب در دستگاه دوتایی $ZrO_2$-CaO می‌باشد (شکل (۱)). محدوده‌ی پایداری این ترکیب بسیار باریک است. بنابراین، محلول جامد CaO یا $ZrO_2$ در $CaZrO_3$، تاکنون تشخیص داده نشده است، امّا، محلول‌های جامد CaO در $ZrO_2$ کاملاً شناخته شده‌اند [2,3]. وجود دو ترکیب دیگر به‌شکل $CaZr_4O_9$ و $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ نیز تأیید شده است، ولی محدوده‌ی پایداری آن‌ها بحث‌انگیز شده است. در شکل (۱)، نمودار فازی دستگاه $ZrO_2$-CaO نشان داده شده است که در آن، L نشان‌دهنده‌ی فاز مذاب، C، T و M به‌ترتیب، نشان‌دهنده‌ی زیرکُنیای مکعبی، راست‌وجهی، تک‌مایلی، HCa نشان‌دهنده‌ی CaO، CZ بیان‌گر $CaZrO_3$ و F2 نشان‌دهنده‌ی $Ca_6Zr_{19}O_{44}$ می‌باشد.




شکل ۱ نمودار فازی دستگاه $ZrO_2$-CaO [3].

زیرکُنات کلسیم، به‌دلیل داشتن خواص با ارزشی از جمله دیرگدازی خوب، پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک بالا، ضریب انبساط حرارتی کم، استحکام بالا و مقاومت به خوردگی عالی، ماده‌ی سرامیکی با کاربردهای متنوع عملی و بالقوّه می‌باشد. از جمله‌ی این کاربردها، می‌توان به آجر و نازل دیرگداز، هادی یونی برای الکترودها در سلول‌های سوختی، دی‌الکتریک در خازن‌های سرامیکی چندلایه، انواع حس‌گرها، فیلترها و پایه‌ی کاتالیست‌ها، اشاره کرد [4]. دیرگدازهای MgO-$CaZrO_3$، در بخش پخت کوره‌ی سیمان، چسبندگی عالی پوشش و مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان داده‌اند. امّا، در مناطق تحت تنش‌های بالای مکانیکی، کمی ضعیف هستند و قطعه‌های بسیار کوچکی از آن جدا می‌شوند [5].

برای تهیّه‌ی پودر زیرکُنات کلسیم، از روش‌های مختلفی مانند حالت جامد (مخلوط پودرها یا روش سنتی) [6]، نمک مذاب [7]، روش‌های شیمیایی تر [8]، و روش سنتز احتراقی [9]، استفاده شده است. روش مرسوم و تجاری، با وجود داشتن معایب مختلف، سنتز حالت جامد است. در این روش، اکسیدها، هیدروکسیدها و کربنات‌های حاوی کاتیون‌های مورد نظر، پس از مخلوط شدن به نسبت‌های مورد نظر، در دمای مناسب حرارت داده می‌شوند و پس از آن محصول به‌دست آمده، برای رسیدن به دانه‌بندی مورد نظر، آسیا می‌شود. لی و همکاران [10]، از کربنات کلسیم ($CaCO_3$) و زیرکُنیای تک‌مایلی با خلوص ۹۹ درصد دوغابی با ۷۰ درصد وزنی جامد تهیّه و پس از ریخته‌گری به‌شکل میله، آن را در کوره‌ی الکتریکی در دمای $^{\circ}C$ ۱۵۰۰–۱۳۰۰ به‌مدّت زمان ۳ ساعت تف‌جوشی کرده‌اند. مطابق با نتایج آزمون افتراق حرارتی (DTA)، دمای شروع تشکیل زیرکُنات کلسیم، $^{\circ}C$ ۱۱۳۵ و مطابق با نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس، دمای از بین رفتن $ZrO_2$ حدود $^{\circ}C$ ۱٤۰۰ بوده است. در این دما، افزون بر فاز زیرکُنات کلسیم $CaZrO_3$، فاز $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ نیز

شناسایی شد [10]. پالت و همکاران [11]، کربنات کلسیم و زیرکُنیای شیمیایی با خلوص ۹۹/۹۵ درصد را مخلوط کرده‌اند و پس از پرس‌کاری به‌شکل دیسک، آن‌ها را در دماهای مختلف تف‌جوشی کرده‌اند. آن‌ها مشاهده کرده‌اند که پس از تجزیه‌ی کربنات کلسیم، واکنش تشکیل $CaZrO_3$ در حدود دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ شروع می‌شود و تقریباً در دمای $^{\circ}C$ ۱۳۰۰ کامل می‌شود. افزون بر این، با اضافه شدن $LiNO_3$، دمای تف‌جوشی حدود $^{\circ}C$ ۵۰ کاهش یافت [11]. هان و همکاران [12]، کربنات کلسیم و زیرکُنیای خالص در حد نانومتری را در محیط اِتانول آسیا کرده‌اند و مخلوط به‌دست آمده را پس از خشک کردن، در دماهای مختلف به مدت یک تا ده ساعت، کَلسینه کرده‌اند. نتیجه‌ی کار آن‌ها نشان می‌دهد که تشکیل زیرکُنات کلسیم، به دو روش واکنش مستقیم CaO حاصل از کَلسینه شدن $CaCO_3$ با $ZrO_2$ و واکنش محصول اولیّه‌ی $CaZr_4O_9$ به‌دست آمده در دمای حدود $^{\circ}C$ ۷۳۱ با باقی‌مانده‌ی CaO، رخ می‌دهد. مطابق با نتایج کار این محقّقین، انرژی فعّال‌سازی تشکیل زیرکُنات کلسیم حدود ۱۲۰ kJ/mol می‌باشد و واکنش در لحظه‌های اولیّه سریع و سپس کند رخ می‌دهد. آن‌ها با افزودن $In_2O_3$ با اندازه‌ی ذره‌ی یک‌صد نانومتری به مخلوط زیرکُنیای ۱۲۰ نانومتری و کربنات کلسیم ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتری، ترکیب $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ را در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ به‌مدّت زمان ٦ ساعت تف‌جوشی کردند و پس از تهیّه‌ی قطعات و تف‌جوشی آن‌ها در دمای $^{\circ}C$ ۱٤۰۰، توانسته‌اند به‌میزان حدود $^{\circ}C$ ۲۰۰ پایین‌تر از سایر روش‌های حالت جامد، به ۹۸/۲ درصد چگالی تئوری برسند.

چند محقّق، سنتز مواد مرکب حاوی زیرکُنات کلسیم از مخلوط $CaZrO_3+MgO$ را بیش‌تر با هدف کاربرد به‌عنوان مواد دیرگداز انجام داده‌اند [6,13,1٤]. در این‌حالت، افزون بر فازهای اصلی زیرکُنات کلسیم و پری‌کلاز (MgO)، فازهای فرعی سیلیکاتی مانند $Ca_2SiO_4$، $Ca_3MgSi_2O_8$، زیرکُنیای دارای CaO و فازهای حاصل از وجود ناخالصی‌ها در مواد اولیّه مثل $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ و $2CaO.Fe_2O_3$ هم وجود دارند.

کارهای تحقیقاتی قبلی، بیش‌تر بر روی استفاده از موادی با خلوص بالا و یا نانومتری و یا با افزودن موادی مانند اکسید اینديم برای تشکیل ترکیب زیرکُنات کلسیم، تمرکز یافته‌اند. هدف از انجام این تحقیق، سنتز زیرکُنات کلسیم با استفاده از مواد اولیّه‌ی میکرونی با خلوص صنعتی و رسیدن به پودرهای بلورین درشت با تخلخل کم به‌منظور کاربرد در تهیّه‌ی محصولات دیرگداز بوده است. قبل از این، تمرکز تحقیقات بر روی سنتز زیرکُنات کلسیم از مخلوط دولُمیت و زیرکُن ($ZrSiO_4$) بوده است. در این تحقیق، هدف سنتز زیرکُنات کلسیم از مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا ($ZrO_2$ ) و یا کَلسیت- زیرکُنیا می‌باشد.

## مواد و روش‌های آزمایش

مادّه‌ی اولیّه‌ی مورد استفاده در این تحقیق، زیرکُنیای تجاری دارای کد ZCO-E6 با اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۵/۵۱ میکرومتر بوده است (جدول (۱)).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیرکُنیای مصرفی در این تحقیق

| اکسید | $ZrO_2+HfO_2$ | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| درصد | ۹۸/۸ | ۰/۰۲ | ۰/۳۷ | ۰/۱٤ | ۰/۱۸ |

کربنات کلسیم و دولُمیت تجاری که در این تحقیق استفاده شد، کم‌تر از ۲۰۰ مش (۷۳ µm) و با خلوص بالای ۹۸ درصد بود. برای تف‌جوشی زیرکُنات کلسیم، از دو روش زیر استفاده شد:

الف- استفاده از مخلوط کربنات کلسیم و زیرکُنیا

ب- استفاده از مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا

در روش اوّل، مواد اولیّه مطابق با واکنش زیر، با نسبت مولی یک به یک، با یک‌دیگر مخلوط شدند:

$$CaCO_3 + ZrO_2 \longrightarrow CaZrO_3 + CO_2 \qquad (۱)$$

در روش دومّ، مواد اولیّه مطابق با واکنش زیر، با نسبت مولی یک به یک، با یک‌دیگر مخلوط شدند:

$$MgCa(CO_3)_2 + ZrO_2 \longrightarrow CaZrO_3 + MgO + 2CO_2 \quad (۲)$$

مطابق با دو واکنش فوق، مقادیر مواد اولیّه به‌صورت استوکیومتری محاسبه شد و با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقّت ۰/۱ گرم، وزن شدند. برای همگن کردن مخلوط مواد اولیّه، دوغابی با نسبت برابر از آب و ماده‌ی خشک آماده شد. کار اختلاط درون آسیای سریع یک لیتری با جداره‌ی تفلون و گلوله‌های آلومینایی، به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه انجام شد. سرند کردن دوغاب با استفاده از اَلک ۸۰ مش انجام شد. خشک کردن دوغاب مواد اولیّه درون خشک‌کن الکتریکی در دمای ٦۰ °C به‌مدّت زمان ۲۰ ساعت انجام شد. بعد از خشک شدن دوغاب، مواد آن دوباره کاملاً نرم شدند و برای کلوخه‌سازی و دانه‌بندی، از اَلک ۲۰ مش عبور داده شدند. به‌این ترتیب، دو مخلوط کلی، یکی حاوی مخلوط استوکیومتری کربنات کلسیم و زیرکُنیا و دیگری حاوی مخلوط استوکیومتری دولُمیت و زیرکُنیا، تهیّه شد. با استفاده از دستگاه پرس چند منظوره‌ی آزمایشگاهی (۱۰۰t– Tokyo Koki Seizosho)، استوانه‌هایی به‌قطر ۲ و ارتفاع تقریبی ۱/۵ سانتی‌متر (وزن حدود ۱۰ گرم) با نیروی ۱۰۰۰ Kgf پرس شدند. از هر مخلوط، ۱۵ نمونه آماده شد. پس از آن، پخت نمونه‌ها در سه دمای ۱۳۰۰ °C، ۱٤۰۰ °C و ۱۵۰۰ °C در کوره‌ی گازی و در دمای ۱٦۷۰ °C در کوره‌ی تونلی، انجام شد. برای مشخص شدن نمونه‌ها، کدگذاری مطابق با شرح جدول (۲) انجام شد. سرعت افزایش دما حدود ۱۰ °C بر دقیقه بود و زمان نگه‌داری در دمای بیشینه، سه ساعت تعیین شد (درون کوره‌ی گازی). بعد از پخت نمونه‌ها، کوره‌ی گازی خاموش شد و سرد شدن نمونه‌ها درون آن انجام شد. چرخه‌ی پخت نمونه‌ها درون کوره‌ی تونلی به‌مدّت ۵۲ ساعت و زمان نگه‌داری در دمای بیشینه حدود ۳/۵ ساعت در نظر گرفته شد. در هر دما، سه نمونه از هر دو مخلوط پخته شد. برای مطالعه‌ی تحوّلات فازی و تعیین شرایط بهینه‌ی سنتز، از آزمون پراش پرتوی ایکس کمک گرفته شد. برای این‌منظور، از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) مدل PW1800 PHILIPS استفاده شد. به‌کمک این دستگاه و با استفاده از پرتوی CuKα با طول موج ۱/٥٤۱ آنگستروم، الگوی پراش نمونه‌های پودری (زیر ۱۷۰ مش) در محدوده‌ی زاویه‌ی 2θ برابر با ۵ تا ۹۰ درجه تهیّه شد. افزون بر این، برای بررسی ریزساختاری، نمونه‌های کد ۷ و ۸ آماده و پولیش شدند و به‌کمک میکروسکُپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پرتوی ایکس (SEM/EDS) ارزیابی شدند.

جدول ۲ کدگذاری نمونه‌ها بر اساس دما و ترکیب مخلوط

| مخلوط / دما | $ZrO_2 - CaCO_3$ | $ZrO_2 - MgCa(CO_3)_2$ |
|---|---|---|
| ۱۳۰۰ °C | کد ۱ | کد ۲ |
| ۱٤۰۰ °C | کد ۳ | کد ٤ |
| ۱۵۰۰ °C | کد ۵ | کد ٦ |
| ۱٦۷۰ °C | کد ۷ | کد ۸ |

## نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های مخلوط کربنات کلسیم و زیرکُنیای تجاری پخت شده در دماهای ۱۳۰۰ °C، ۱٤۰۰ °C، ۱۵۰۰ °C و ۱٦۷۰ °C، به‌ترتیب با کدهای ۱، ۳، ۵ و ۷ و نمونه‌های مخلوط دولُمیت و زیرکُنیای تجاری در همان دماها، به‌ترتیب با کدهای ۲، ٤، ٦ و ۸، در شکل ۲ آورده شده‌اند. در دماهای پخت ۱۳۰۰ °C تا ۱۵۰۰ °C، زیرکُنات کلسیم فاز اصلی مورد نظر بود. در تمام نمونه‌ها، افزون بر فاز اصلی، فازهای فرعی زیرکُنیای تک‌مایلی و مقدار کم‌تری زیرکُنیای تثبیت شده با کَلسیا

($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$)، به جز کد ۱، وجود داشت. به‌نظر می‌رسد که با افزایش دما به $^{\circ}C$ ۱۶۷۰ (کدهای ۷ و ۸)، میزان فاز زیرکُنیای تثبیت شده بسیار کاهش یافته است و یا میزان آن در حد شناسایی پرتوی ایکس نبوده است. در نمونه‌های پخت شده حاصل از مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا، مقداری فاز پری‌کلاز (MgO) مشاهده شد.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، تشکیل زیرکُنات کلسیم از مخلوط‌های با خلوص بالا و ریز دانه و بسیار ریزدانه‌ی کربنات کلسیم با زیرکُنیا، از حدود دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ شروع شده و در دمای $^{\circ}C$ ۱۳۰۰، به‌مقدار قابل توجهی می‌رسد [10-12]. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، تشکیل زیرکُنات کلسیم در هر دو مخلوط حاصل از پودرهای تجاری کربنات کلسیم با زیرکُنیا و دولُمیت با زیرکُنیا در دمای $^{\circ}C$ ۱۳۰۰ قابل توجه است. این موضوع نشان می‌دهد که بدون نیاز به مواد اولیّه‌ی با خلوص بالا و بسیار ریزدانه نیز می‌توان ترکیب فوق را به‌منظور کاربرد در دیرگدازها، تهیّه کرد. فازهای جانبی حاصل مانند زیرکُنیای تک‌مایلی، زیرکُنیای تثبیت شده یا کَلسیا و منیزیا، دیرگدازند و بر روی زیرکُنات کلسیم حاصل، اثر مخرب ندارند.

در مخلوط کربنات کلسیم و زیرکُنیا حین حرارت‌دهی، ابتدا کربنات کلسیم در نزدیکی دمای $^{\circ}C$ ۸۰۰ تجزیه می‌شود و سپس، با زیرکُنیا در حدود دمای $^{\circ}C$ ۱۱۰۰، شروع به انجام واکنش می‌کند. این‌که واکنش مستقیم بین CaO و $ZrO_2$ انجام می‌شود و یا ابتدا فاز واسطه‌ای مانند $CaZr_4O_9$ تشکیل می‌شود و پس از آن، محصول نهایی زیرکُنات کلسیم ($CaZrO_3$) به‌دست می‌آید، دقیقاً معلوم نیست. در نمونه‌های تهیّه شده توسط لی و همکاران [10]، در دمای $^{\circ}C$ ۱۳۰۰، افزون بر فاز اصلی زیرکُنات کلسیم، فازهای فرعی زیرکُنیای تک‌مایلی و زیرکُنیای تثبیت شده‌ی مکعبی ($Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$) شبیه به نمونه‌ی با کد ۱ در این مطالعه وجود داشته است، منتها در آن تحقیق، با حرارت‌دهی تا دمای $^{\circ}C$ ۱۵۰۰، فاز زیرکُنیای تک‌مایلی از بین می‌رود. این تفاوت را می‌توان به درشت‌تر بودن زیرکُنیا در این تحقیق نسبت به تحقیق لی و همکاران نسبت داد.

هان و همکاران [12]، ذکر کرده‌اند که اندازه و شکل محصول نهایی (زیرکُنات کلسیم)، عمدتاً به‌وسیله‌ی دمای تف‌جوشی و شکل ذرات اولیّه‌ی $ZrO_2$ کنترل می‌شود، زیرا $CaCO_3$ قبل از واکنش به CaO تجزیه می‌شود.

در مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا حین حرارت‌دهی در محیط معمولی در نزدیکی دمای $^{\circ}C$ ۷۵۰، ابتدا دولُمیت به منیزیا (MgO) و کربنات کلسیم ($CaCO_3$) تجزیه می‌شود و سپس در نزدیکی دمای $^{\circ}C$ ۸۵۰ تجزیه‌ی کربنات کلسیم رخ می‌دهد و در نتیجه، مخلوط شبه‌یوتکتیکی (CaO+MgO) حاصل می‌شود. رودری‌گواز و همکاران [13]، واکنش تجزیه را به‌صورت دو مرحله‌ای زیر گزارش کرده‌اند:

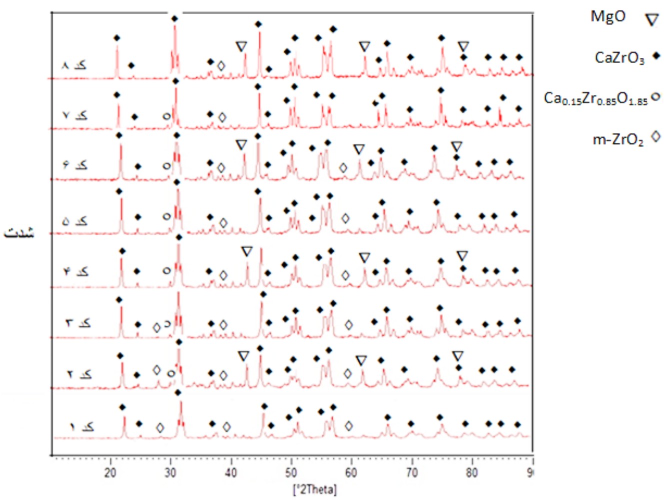
$$CaMg(CO_3)_2\,(s) \longrightarrow Ca_{1-x}Mg_xCO_3(s) + MgO\,(s) + CO_2\,(g) \quad (۳)$$

$$CaCO_3\,(s) \longrightarrow CaO\,(s) + CO_2\,(g) \quad (۴)$$

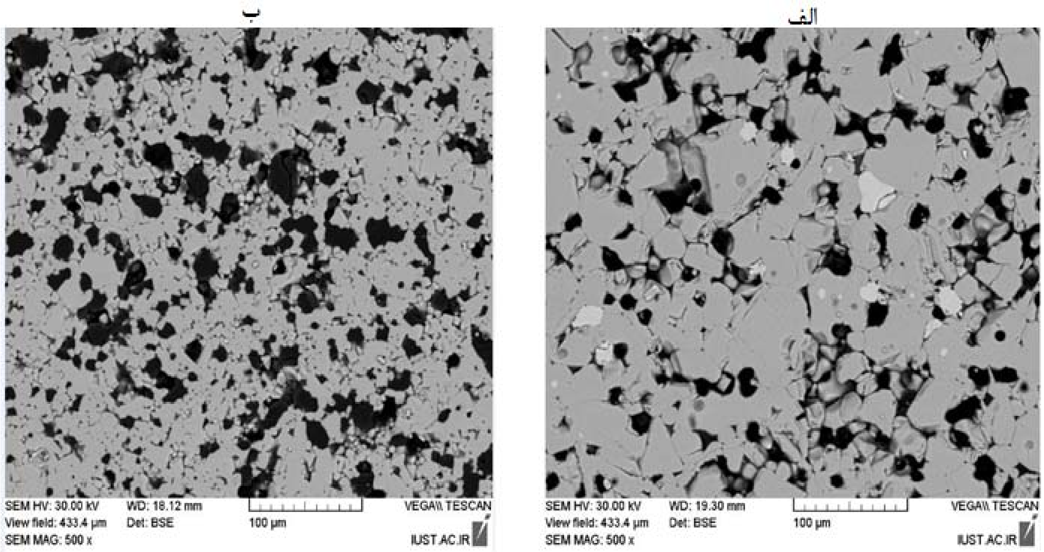
در ادامه‌ی کار، امکان وقوع واکنش CaO و MgO با $ZrO_2$ در نزدیکی دمای $^{\circ}C$ ۱۱۰۰ وجود دارد، امّا با توجه به فعالیّت زیاد CaO و موضوع انرژی آزاد، MgO با $ZrO_2$ عملاً واکنش نمی‌دهد، تنها در بالاتر از دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰، محلول جامد راست‌وجهی زیرکُنیا تولید می‌شود. پس از آن، زیرکُنات کلسیم در بین ذرات CaO و $ZrO_2$ تشکیل می‌شود. ادامه‌ی واکنش، بسته به نفوذ یون کلسیم ($Ca^{2+}$) از میان ترکیب فوق و وقوع واکنش با $ZrO_2$، رخ می‌دهد [6,14]. با ادامه‌ی مرحله‌ی گرمایش، منیزیا با $CaZrO_3$ نه به‌صورت محلول در می‌آید و نه با آن واکنش می‌دهد. بنابراین، منیزیا به‌صورت آزاد باقی می‌ماند.

شکل (۳)، تصویرهایی از ریزساختارها را نشان می‌دهد که با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی از نمونه‌های کد ۷ و ۸ تهیّه شده‌اند. تصویر شکل (۳–الف) که حاصل از پخت کربنات کلسیم با زیرکُنیا در دمای ۱٦٧٠ °C است، عمدتاً حاوی مناطق روشن به‌همراه ذرات زیرکُنات کلسیم با اندازه‌ی ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر می‌باشد. در این تصویر، چندین نقطه‌ی روشن‌تر وجود دارد که با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس، زیرکُنیای باقی‌مانده یا زیرکُنیای تثبیت شده با کَلسیا می‌باشند.

تصویر شکل (۳ – ب)، ریزساختار نمونه‌ی کد ۸ حاصل از پخت مخلوط دولُمیت و زیرکُنیا در دمای ۱٦٧٠°C را نشان می‌دهد. در این تصویر، مناطق روشن فاز اصلی $CaZrO_3$ هستند. در برخی از مناطق، ذرات تیره وجود دارند که مطابق با الگوی پراش پرتوی ایکس (شکل ۲)، منیزیا هستند.




شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های با کد یک تا هشت

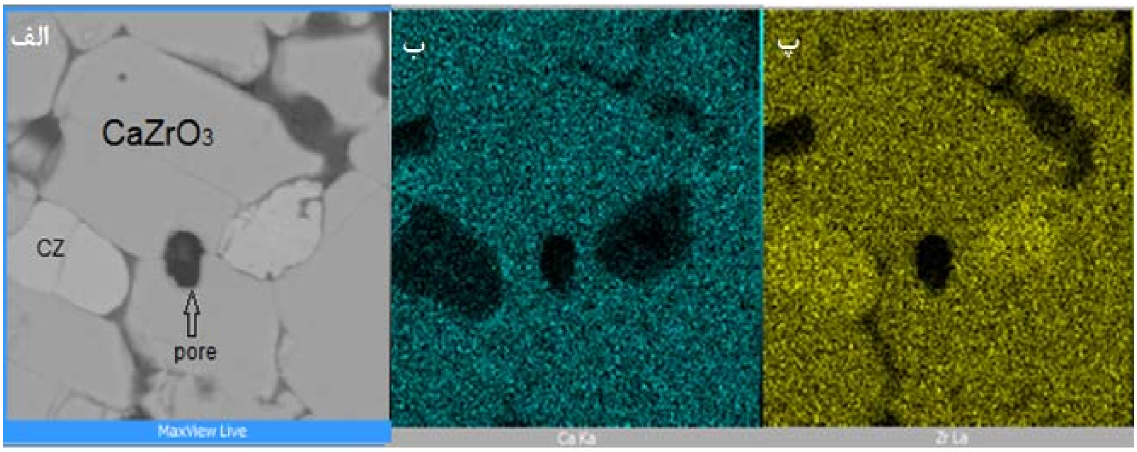



شکل ۳ تصویرهای ریزساختار نمونه‌ها حاصل از میکروسکُپ الکترونی روبشی،

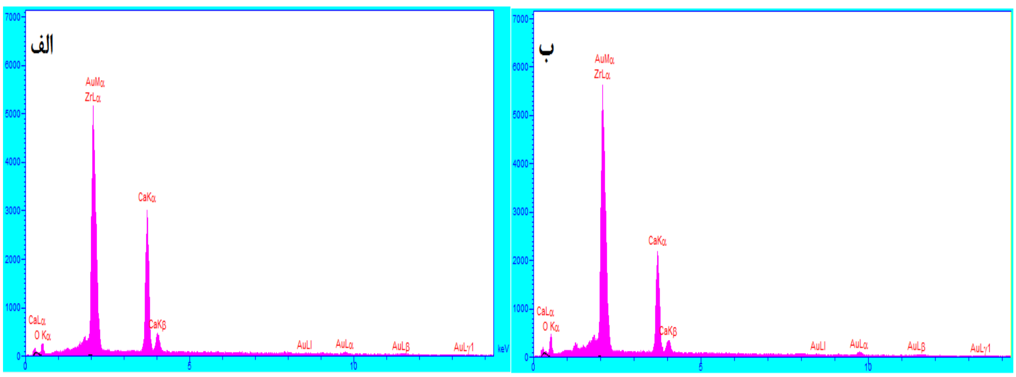
الف) نمونه‌ی با کد ۷ و ب) نمونه‌ی با کد ۸

شکل‌های (٤) و (٥)، تصویرهای ریزساختاری به‌همراه نتایج تحلیل سطحی (map) و تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به نمونه‌ی با کد ۷ را نشان می‌دهند. در این نمونه، همان‌طور که انتظار می‌رفت، فاز غالب مربوط به زیرکُنات کلسیم (خاکستری روشن) است و مقدار جزئی از فاز زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا (CZ) به‌رنگ سفید مشاهده می‌شود. نقاط سیاه رنگ، مربوط به تخلخل می‌باشند. شکل‌های (٦) و (٧)، این تصویرها را برای نمونه‌ی با کد ۸ نشان می‌دهند. در این نمونه، فاز غالب زیرکُنات کلسیم (خاکستری روشن) است و مقداری از فاز MgO (سیاه رنگ)، مقدار جزئی از فاز CZ (زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا) به‌رنگ سفید و تخلخل مشاهده می‌شوند.

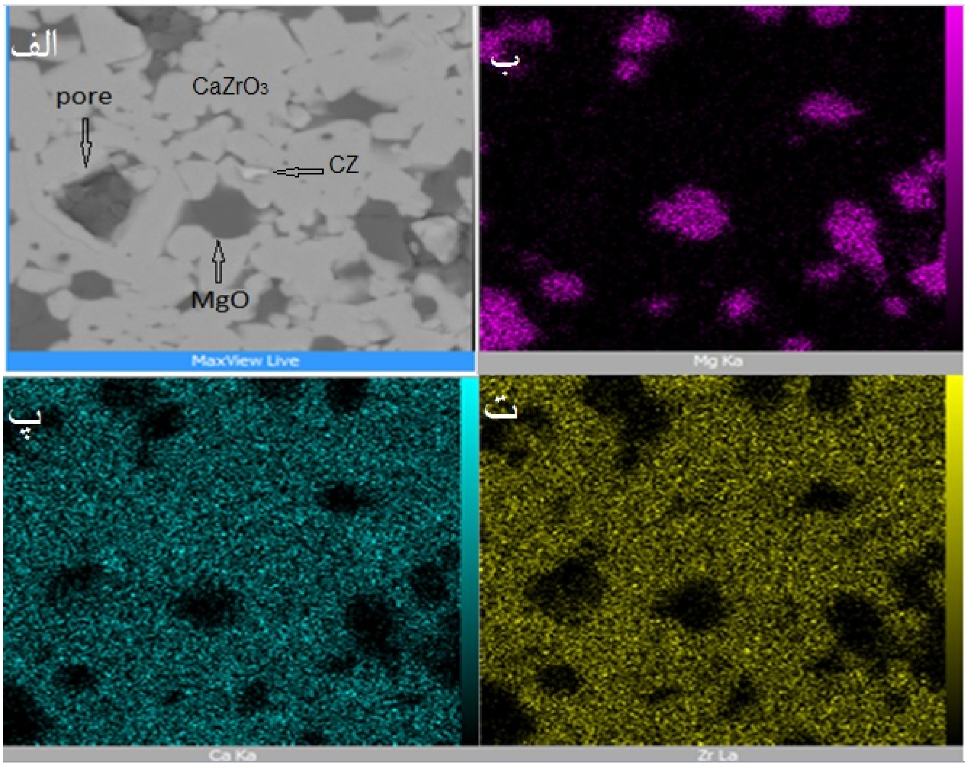
با توجه به نتایج حاصل از آزمون پراش پرتوی ایکس و تصویرهای ریزساختاری و آزمون‌های تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای و تحلیل سطحی به‌دست آمده از مطالعات میکروسکُپ الکترونی روبشی مجهز به طیف-سنج پرتوی ایکس (SEM-EDS)، نمونه‌های پخته شده در دمای $1670\ ^{\circ}C$ حاوی کربنات کلسیم، از نقطه نظر تشکیل فاز زیرکُنات کلسیم از شرایط بهتری برخوردارند.



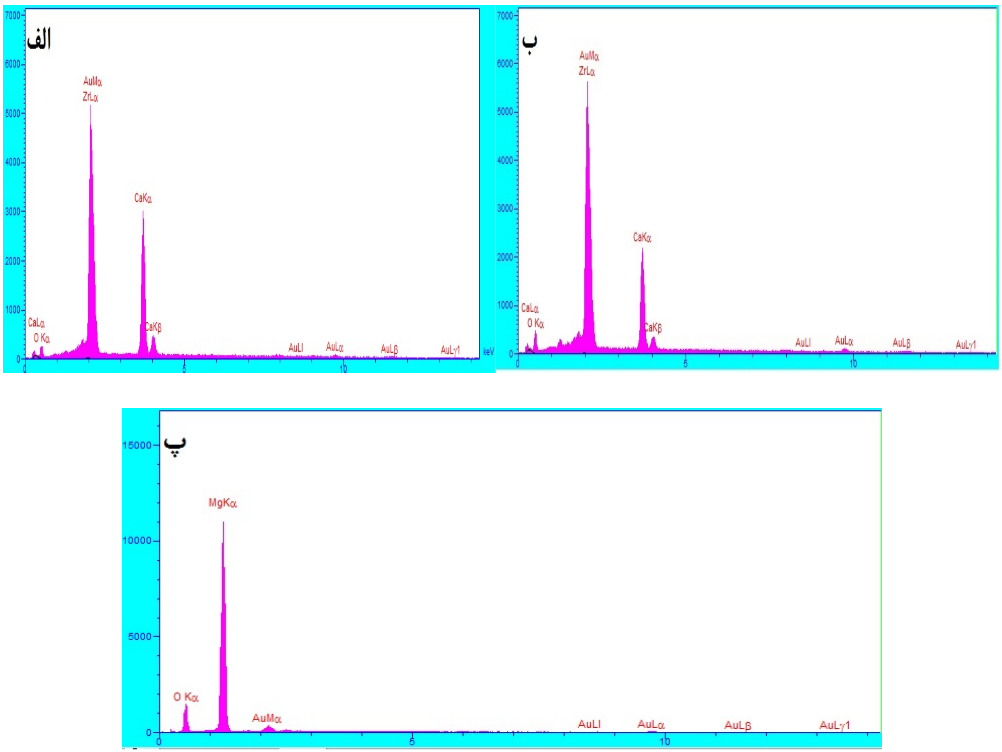

شکل٤: تصویر ریزساختاری و آنالیز سطحی(map) نمونه‌ی کد ۷، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM+EDS) الف)ریزساختار نمونه ب)EDS نقاط کلسیم دار پ)EDS نقاط زیرکونیم دار




شکل ٥ نتایج تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به فازهای موجود در نمونه‌ی با کد ۷، تهیّه شده به‌وسیله‌ی SEM-EDS، الف) $CaZrO_3$ و ب) CZ




شکل ٦ : تصویر ریزساختاری و آنالیز سطحی(map) نمونه‌ی کد ۸، تهیه شده به وسیله‌ی (SEM-EDS) الف) ریزساختار نمونه ب)EDS نقاط منیزیم دار پ) EDS نقاط کلسیم دار ت)EDS نقاط زیرکونیم دار




شکل ۷ نتایج تعیین ترکیب شیمیایی نقطه‌ای مربوط به فازهای موجود در نمونه‌ی با کد ۸ تهیّه شده به‌وسیله‌ی (SEM-EDS)، الف) $CaZrO_3$، ب) CZ و پ) MgO

نتیجه‌گیری

۱- بـا انتخـاب نسـبت مـولی برابـر در هـر یـک از مخلوط‌های کربنات کلسیم- زیرکُنیا و دولُمیت- زیرکونیا و پختن در دمای °C ۱۳۰۰ و بالاتر از آن، می‌تـوان بـه ریزسـاختاری متشـکل از فـاز غالـب $CaZrO_3$، بـدون CaO آزاد (یـا بسـیار کـم کـه بـا آزمون پراش پرتوی ایکس قابل شناسایی نیسـت)، دست یافت.

۲- به‌نظر می‌رسد که با انتخاب نسبت مولی بزرگ‌تر از یک در هر یک از مجموعه‌هـا ( یعنـی $\frac{CaO}{ZrO_2} > 1$)، بتوان به‌ریزسـاختاری بـدون زیرکُنیـای آزاد دسـت یافت.

۳- با افزایش دمای پختن نمونه‌ها از °C ۱۳۰۰ به °C ۱۶۷۰، از شدّت پیک مربوط به $ZrO_2$ کاسـته شـد، به‌طوری کـه نمونـه‌هـای بـا کـدهای ۷ و ۸ دارای مقدار جزئی از این فاز بودند. ضمن این‌کـه، پیـک ضعیفی از زیرکُنیای پایدار شده با کَلسیا در الگـوی پراش پرتوی ایکس مشاهده شد.

٤- در نمونه‌های حاوی دولُمیت، پیک مربـوط بـه فـاز MgO به‌وضوح دیده شد و این نشان داد کـه هـیچ واکنشی بین MgO و $ZrO_2$ رخ نداده است.

٥- نمونه‌ی با کد ۷ حاوی کربنات کلسیم که در دمـای °C ۱٦۷۰ پختـه شـد، از نقطـه نظـر تشـکیل فـاز زیرکُنات کلسیم، شـرایط بهتـری نسـبت بـه سـایر نمونه‌ها داشت.

## مراجع


1. Ianoş,R., Barvinschi,P., "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders", *Journalof Solid State Chemistry,*Vol.183 (3), pp 491-496, (2010).
2. Róg, G ., Dudek, M., Kozłowska-Róg, A., Bućko,M., "Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells", ElectrochimicaActa, Vol.47 (28), pp 4523-4529, (2002).
3. Serena, S., Sainz,M. A., de Aza, S., Caballero, A., "Thermodynamic assessment of the system $ZrO_2$-CaO-MgO using new experimental results", *Journal of the European ceramic Society,* Vol. 25, pp 681-693, (2005).
4. Prasanth, C. S., Padma, Kumar, H., Razhani, R.," Synthesis, Characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline $CaZrO_3$ ceramics", *Journal of alloysand compounds,* Vol. 464, pp 306-309, (2008).
5. Saavedra, M.J., Parada, C., "Ca-Zr-O system: Synthesis and characterization of compound using several routes of preparation", Solid state lonics, Vol. 63-65, pp. 213-217, (1993).
6. Szczerba, J., pedzich, Z., "The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution", Ceramic International, Vol. 36, pp. 535-547, (2010).
7. Li, Z., Lee, W. E ., "Low-temperature synthesis of $CaZrO_3$ powder from molten salts", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 90 (2), pp364-368, (2007).
8. Le, J., Van Rij, L. N., Landschoot, V., Schoonman, J., "A wet-chemical method for the synthesis of In-doped $CaZrO_3$ ceramic powders", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 19,pp 2589-

2591, (1999).

9. Lanos, R., Barvinschi, P., "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders", *Journal of solid state chemistry,* Vol 183,pp 491-496, (2010).
10. Li, M., Gehre, P., Anezeris, C. G., "Investigation of calcium zirconate ceramic synthesis by slip casting and calcinations", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 33, pp. 2007-2012, (2013).
11. Pollet, M., Marinel, S., Desgardin, G., "$CaZrO_3$, a Ni-C-Co- sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications", *Journal of European Ceramic Society,* Vol. 24, pp. 119-127, (2004).
12. Han, J., Wen, Z., Zhang, J., Gu, Z., Xu, X., "Fabrication of dense $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$ ceramics from the fine powders prepared by an optimized solid-state nucleation method", Solid-State Ionics, Vol. 119, pp.1108-1111, (2008).
13. Rodriguez, J. L., Rodriguez, M. A., De Aza, S., Pena, P., "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 21, pp. 343-354, (2001).

۱۴. امین. محمد حسن، حکمی. محمد، صولتی. مهران و کاوه ارزانی،" بررسی تاثیر افزودنی کلینکر زیرکونات کلسیم بر تحـولات فـازی و ریزساختار دیرگدازهای منیزیایی،" چهارمین کنگره سرامیک ایران، (۱۳۸۱).